Ueber einige

Oxydationsproducte der Pulegensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität zu Rostock

vorgelegt von

Hermann Sonneborn

aus Göttingen.

Göttingen 1899,

Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei

(W. Fr. Kaestner).

Referent:
Herr Professor Dr. Michaelis.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1898.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Juli 1897 bis zum August 1898 im chemischen Laboratorium der Universität Göttingen unter Leitung des Herrn Geh. Rath Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

Es möge mir gestattet sein, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Professor Dr. O. Wallach für die vielfache freundliche Anregung und das lebhafte Interesse, welches er der vorliegenden Arbeit gewidmet, meinen besonderen und herzlichen Dank auszusprechen.

Einleitung und Theoretisches.

Von hervorragender Bedeutung für die chemische Forschung unserer Tage sind die Untersuchungen geworden, welche die gegenseitigen Beziehungen zwischen Kohlenstoffverbindungen cyclischer Natur und solchen mit offener Kette zum Gegenstand haben. Nachdem schon längst Uebergänge der einen in die andere Reihe festgestellt worden waren, wurde durch die Untersuchungen von Baeyers die Identität des, durch totale Hydrierung aus dem Benzol entstehenden Hexahydrobenzols mit dem, aus aliphatischen Körpern erhaltenen Hexamethylen[1]) erwiesen. Daran schliessen sich die klassischen Arbeiten desselben Forschers über die Mono- und Dicarbonsäuren des Benzols, aus denen hervorging, dass die perhydrierten Säuren völlig den Character gesättigter Fettsäuren, die theilweise hydrierten dagegen die Eigenschaften ungesättigter aliphatischer Säuren besitzen. In diesen „hydroaromatischen" Verbindungen lernte man Körper kennen, welche die Eigenschaften beider Reihen von Kohlenstoffverbindungen bis zu einem gewissen Grade in sich vereinigten, welche neben der cyclischen Kohlenstoffverkettung der aromatischen Verbindungen die leichtere Angreifbarkeit der Fettkörper durch Halogen, besonders Brom, und

1) Ann. der Chem. **245**, 105. Ber. der d. chem. Ges. **19**, 1799.

durch Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat, aufweisen. So hat z. B. Bamberger in seinen Arbeiten über die Hydrierung des Naphtalins, Chinolins usw. hydroaromatische Verbindungen erhalten, von denen besonders die, wegen ihrer engen Beziehungen zu den Basen der Kampfergruppe [1]) wichtigen, hydrierten, aromatischen Basen interessiren. Bamberger hat den Beweis erbracht, dass durch den asymmetrisch d. h. nur in einen Kern des Zweiringsystems erfolgten Eintritt von vier Wasserstoffatomen [2]) unter Umständen die substituirte Ringhälfte aliphatische Eigenschaften annimmt, während die, vom Wasserstoff unberührte, Benzolgruppe in ihrem aromatischen Character unverändert bleibt. Vor allem aber hat man durch die Arbeiten Wallachs und seiner Schüler gelernt, die Mehrzahl der natürlichen Terpene als hydroaromatische Verbindungen zu betrachten.

Von den durch diese Auffassung angeregten Synthesen erwähne ich nur, dass Wallach den Nachweis geführt hat [3]), wie der von Bouchardat und Tilden durch Erhitzen des Isoprens zu einem Polymerisationsproducte $C_{10}H_{16}$ erhaltene Kohlenwasserstoff identisch ist mit dem bei 180° siedenden durch Wasserdampfdestillation gereinigten Rohproducte der Kautschuckdestillation, dem „Kautschin", identisch ferner mit dem gut characterisirten Dipenten. Derselbe Forscher hat gefunden [4]), dass gewisse cyclische Ketone, wie z. B. das Pentanon, analog dem Aceton, zu, dem Mesityloxyd resp. Phoron ähnlichen Verbindungen sich kondensiren lassen. Ana-

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 104; **21**, 1125 u. 837.
2) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 213.
3) Ann. **227**, 295. 302.
4) Ber. **30**, 1095.

loge Condensationen sind in der Folge in grösserer Anzahl von seinen Schülern ausgeführt worden.

Durch Condensation von Methylhexanon mit Aceton hat Wallach[1]) ein dem natürlichen Pulegon isomeres Pulegon erhalten.

Tiemann und Schmidt haben gefunden, dass rechtsdrehender Citronellal mit Essigsäureanhydrid in den Essigester eines linksdrehenden, cyclischen Alkohols „Isopulegol“ übergeht, welcher bei der Oxydation mit Chromsäure rechtsdrehendes „Iso“-pulegon liefert. Dieses synthetische Pulegon ist in sehr vielen, auch den optischen Eigenschaften dem natürlichen Pulegon äusserst ähnlich und lässt sich wie dieses in Aceton und Methylhexanon spalten[2]).

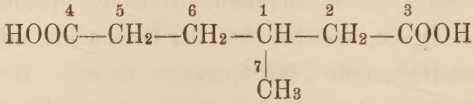
Diesen Synthesen des Pulegons und anderer hydroaromatischer Verbindungen gegenüber, beanspruchen die Oxydationsproducte der Terpene, insbesondere die Ueberführung cyclischer Derivate in ungesättigte, sauerstoffhaltige Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt, aber mit offener Kette, theilweise kein geringeres Interesse. Sind doch diese Producte zum Theil als die Träger der werthvollsten Eigenschaften der End- und Nebenproducte des pflanzlichen Stoffwechsels, der natürlichen Pflanzenaromata zu betrachten.

Wie Wallach am Menthonoxim erläutert hat[3]), können die Oxime cyclischer Ketone bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid etc. zunächst unter Ringsprengung in ein aliphatisches Nitril umgewandelt werden, welches

---

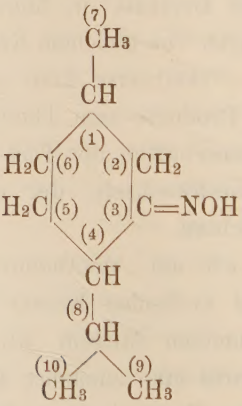
1) Ber. **29**, 2955.
2) Ber. **30**, 22.
3) Ann. **278**, 302.

bei der Reduction in eine Base übergeht, die dann bei der Behandlung mit salpetriger Säure einen primären Alkohol liefert. Es ist Wallach gelungen die Constitution dieser Producte völlig festzustellen. Die durch Verseifung des Menthonitrils entstehende Menthonensäure ist eine Decylensäure; sie giebt bei systematischem Abbau durch Oxydation β-Methyladipinsäure,

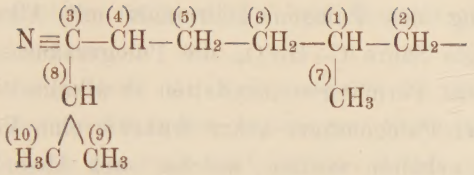


indem zunächst mit Kaliumpermanganat eine Dioxysäure erhalten wird, die dann weiter durch Chromsäure zu obiger Methyladipinsäure abgebaut werden kann.

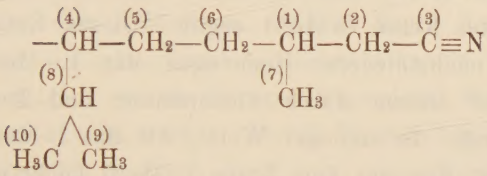
Damit ist der Beweis erbracht, dass die Ringsprengung bei der Nitrilbildung unter Zugrundelegung der folgenden Formel für Menthonoxim



zwischen Kohlenstoff 3 und 4 im Menthonoxim, und nicht, wie man sonst ebenfalls annehmen könnte, zwischen Kohlenstoffatom 2 und 3 erfolgt. Unter den die Ringsprengung veranschaulichenden Formeln

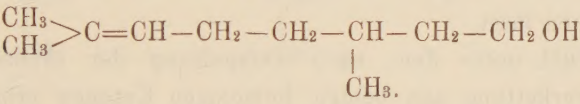
1)


und

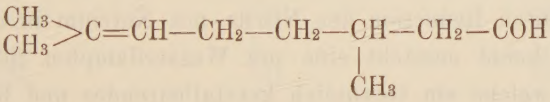
2)


hat man daher die letztere zu wählen.

Der zugehörige Alkohol kann demnach nur die folgende Constitution haben:



Das ist aber um so bemerkenswerther als Tiemann und Schmidt auf Grund ihrer Untersuchungen über den Citronellal, den Bestandtheil vieler ätherischer Oele, für denselben zu der Formel:



gelangt sind. Mithin kommt dem durch Reduction des Citronellals erhaltenen Citronellol dieselbe Constitution zu, wie dem durch Ringsprengung aus dem Menthonoxim entstehenden, aliphatischen Alkohol, welcher sich durch angenehmen Rosenduft auszeichnet.

Während man nun einerseits vom Pulegon durch Reduction mit Natrium in ätherischer Lösung sehr leicht zum L-Menthon $C_{10}H_{18}O$ und dessen aliphatischen Derivaten gelangen kann, erhält man andererseits bei der

Behandlung des Pulegon-Dibromids mit Alkali[1]) eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$, die Pulegensäure.

Mittelst Permanganatoxydation in alkalischer Lösung ist aus der Pulegensäure schon früher[2]) eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten worden, welche, nach Abspaltung von Kohlensäureanhydrid beim Erwärmen mit Schwefelsäure, ein gesättigtes Keton $C_9H_{16}O$ ergab. Dieses Keton ist somit ein nächstniederes Homologes des L-Menthons $C_{10}H_{18}O$ und diesem durch Abstammung und Derivate nahe verwandt. In analoger Weise, wie das L-Menthonoxim, liefert das aus dem Keton $C_9H_{16}O$ leicht entstehende Oxim, unter Umlagerung mittelst Phosphorpentachlorid, ein isomeres Oxim, welches eine grosse, wenn auch nicht völlige Analogie mit dem Iso-l-Menthonoxim erkennen lässt.

Auch unter den, nach Aufspaltung der cyclischen Atomverkettung aus beiden homologen Ketonen erhaltenen Producten ergeben sich weitere bemerkenswerthe Analogien. Das gegen Verseifung äusserst beständige Nitril giebt eine Nonylensäure, die durch ihr beständiges Silbersalz von mir characterisirt werden konnte.

Durch Reduction des Nitrils mit Natrium in absolutem Alkohol entsteht eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base, welche ein vorzüglich krystallisirendes und bequem zu reinigendes, saures Oxalat giebt. Mit Chlorwasserstoff in wasserfreiem Aether giebt sie bei vorsichtigem Arbeiten ein gut krystallisirendes Monochlorhydrat.

Aus dem Oxalat der Base habe ich dann weiter beim Erwärmen mit wenig Wasser und einer concentrierten Natriumnitritlösung einen, in entsprechender Verdünnung

---

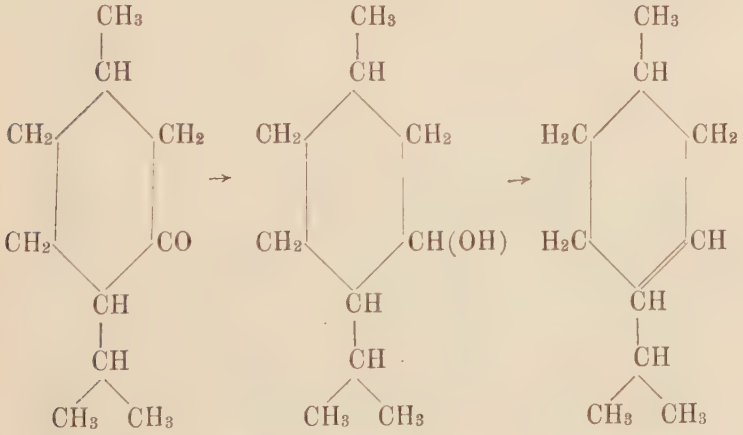
1) Ann. d. Chem. 289, 349.

2) Ebenda.

höchst angenehm nach ätherischem Rosenöl riechenden Alkohol gewonnen.

Die weitgehende Analogie, welche die beiden aus dem Pulegon resultirenden, homologen, cyclischen Ketone aufweisen, habe ich auch nach anderer Richtung hin verfolgen können.

Aus dem L-Menthon entsteht durch Reduction mit Natrium ein sekundärer, cyclischer Alkohol, das L-Menthol, welcher durch Chromsäuregemisch wieder zu L-Menthon oxydirt wird [1]). Durch Wasserabspaltung erhält man aus dem Menthol dann einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, Menthen, der Nitrosylchlorid addirt und ein ziemlich beständiges Nitrosochlorid giebt.



In gleicher Weise giebt das Keton $C_9H_{16}O$ bei der Reduction mit Natrium in absolutem Alkohol sowohl, wie in feuchtem Aether, einen cyclischen Alkohol $C_9H_{18}O$, der sich durch einen, dem Menthol ähnlichen, wenn auch herberen Geruch auszeichnet. Denselben Alkohol habe

1) Journ. p. Ch. (2) 55, 14.

ich auch aus dem Oxim des Keton $C_9H_{16}O$ durch Reduction desselben zu der Base $C_9H_{16}NH_2$ und Erwärmen des Chlorhydrats dieser Base mit Natriumnitrit erhalten.

Durch Oxydation des Alkohols $C_9H_{18}O$ erhielt ich das Keton $C_9H_{16}O$ zurück.

Beim Erhitzen dieses Alkohols mit Kaliumdisulfat wird Wasser abgespalten und es resultirt ein ungesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{16}. Derselbe giebt mit Nitrosylchlorid ein, im feuchten Zustande oder in flüssiger Form prächtig blaues, ziemlich beständiges Nitrosochlorid. Beim Erwärmen desselben mit Natriumaethylat erhält man aus dem Nitrosochlorid eine Substanz, die voraussichtlich ein Oxim ist. Beim Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser fällt sie theils krystallinisch, theils halbflüssig aus und giebt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ein aufschwimmendes, dem Menthon ähnlich riechendes gelbliches Oel, dessen Semicarbazon allerdings nicht erhalten wurde. —

Die durch ihre Bildungsweise aus Pulegondibromid mittelst Natriummethylat merkwürdige, ungesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_2$, die Pulegensäure, giebt nun ein weiteres Oxydationsproduct. Behandelt man das Alkalisalz der Pulegensäure mit Hypobromit in alkalischer Lösung, so fällt ein schweres gelbes Oel aus, welches als gebromtes Lacton von mir characterisirt werden konnte. Beim Kochen dieses gebromten Lacton mit Natriummethylat entsteht, nach dem Ansäuren des so entstandenen Natriumsalzes einer Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$, und nachfolgender Vakuumdestillation, ein Lacton $C_{10}H_{14}O_2$, dem ich nach einem Vorschlage von Wallach den Namen Pulegenolid beilegen will. Sowohl das gebromte Lacton, wie das Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ und die entsprechende Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ sind von mir eingehend untersucht worden und in der Erwar-

tung, ihre Constitution und damit die der interessanten Pulegensäure ermitteln zu können, einer Reihe von Reactionen unterworfen worden.

Bezüglich der Einzelheiten dieser Versuche muss ich auf den experimentellen Theil meiner Arbeit verweisen und kann hier nur die wichtigeren Resultate derselben erwähnen, soweit diese zur Erweiterung der Kenntnisse über die Constitution der vorliegenden Verbindungen beigetragen haben.

Zunächst, und dieses ist das werthvollste Resultat der Versuche, ist es mir gelungen, die gegenseitigen Beziehungen näher fest zu legen, welche zwischen dem Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ (Pulegenolid) und dem oben besprochenen Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$, der Stammsubstanz des Keton $C_{10}H_{16}O$, bestehen.

Die Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, welche auch mittelst Chromsäure aus der Pulegensäure erhalten werden kann, hat bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung ein gechlortes Reactionsproduct ergeben. Kocht man dasselbe nach Entfernung von Chloroform und Phosphoroxychlorid mit überschüssigem Natriummethylat und säuert man nach dem Abblasen des Methylalkohols mit verd. Schwefelsäure an, so scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche nach der Isolirung und Vakuumdestillation als Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ characterisirt werden konnte.

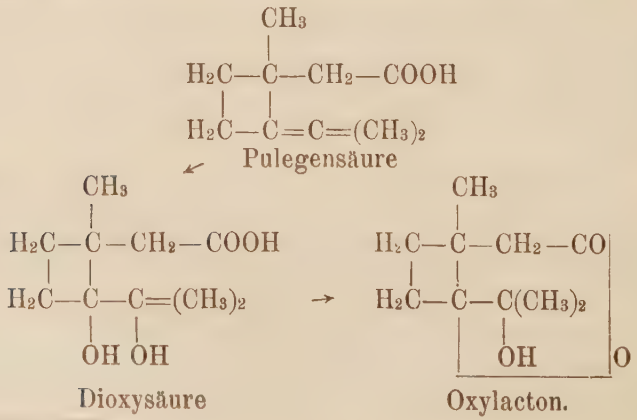
Andererseits gelang es, das schon erwähnte Brom-Lacton, welches sich bei Behandlung der Pulegensäure mit Hypobromit abscheidet, durch feuchtes Silberoxyd in das Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ zu überführen.

Man muss daher annehmen, dass sich aus der Pulegensäure durch Hypobromit zunächst eine gebromte Oxysäure bildet, die unter dem Einflusse des Alkalis ein

gebromtes Lacton giebt. Beim Kochen des letzteren mit Natriummethylat entsteht unter Abscheidung von Natriumbromid das Salz der Oxypulegensäure $C_{10}H_{16}O_3$. Die freie Oxysäure geht bei der Vakuumdestillation in das Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ über. Das Lacton ist gesättigt, da Brom nicht addirt wird.

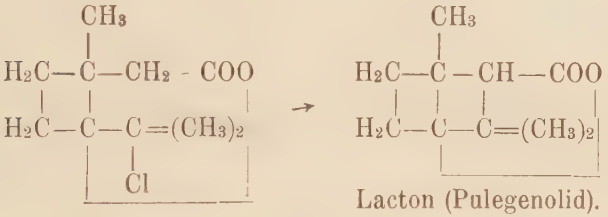
Berücksichtigt man ferner, dass das ebenfalls gesättigte Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ bei der Behandlung mit Chlorphosphor die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, dass diese Hydroxylgruppe, wie aus der Beständigkeit des Oxylactons gegen Oxydationsmittel geschlossen werden muss, am tertiär gebundenen Kohlenstoff[1]) steht, dass aber in der oben erwähnten, intermediär gebildeten, gebromten Oxysäure das Bromatom an derselben Stelle steht, wie obiges Chlor, so kommt man, unter Zugrundelegung einer früher von Wallach für Pulegensäure aufgestellten Formel, zu folgenden Betrachtungen:

Bei der Oxydation der Pulegensäure mittelst Kaliumpermanganat tritt an Stelle der doppelten Bindung nach dem Wagner'schen Oxydationsgesetze zweimal Hydroxyl ein, unter Bildung einer Dioxysäure, resp., nach erfolgtem Wasseraustritt, eines Oxylactons $C_{10}H_{16}O_3$.



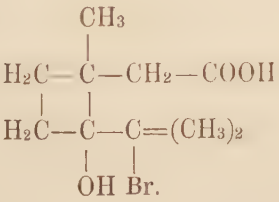
1) Ann. 289, 359 ff.

Bei der Behandlung des Oxylactons mit Phosphorpentachlorid wird Hydroxyl durch Chlor ersetzt, es entsteht gechlortes Lacton. Das Chlor tritt mit dem, der Carboxylgruppe benachbarten, beweglicheren Wasserstoff der Methylengruppe als Salzsäure aus, indem gleichzeitig erneute Ringschliessung erfolgt:



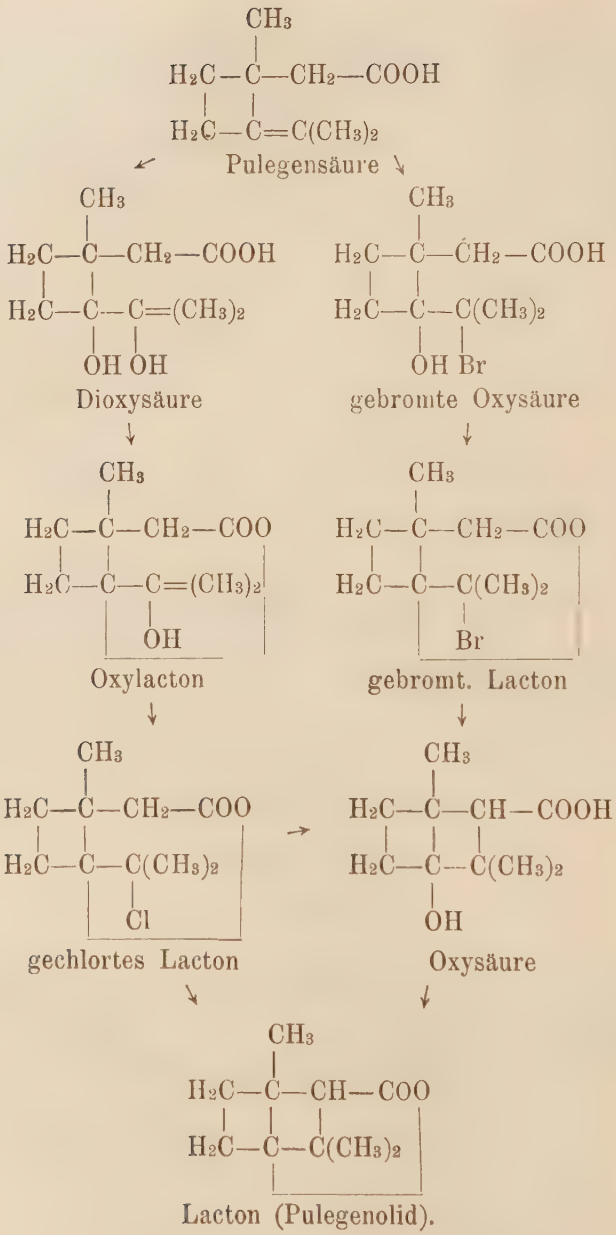
gechlortes Lacton. Lacton (Pulegenolid).

Andererseits addirt die Pulegensäure bei der Behandlung mit Hypobromit ein Molekül unterbromiger Säure, um das Zwischenproduct



zu bilden, welches schliesslich unter neuer Ringbildung gebromtes Lacton, Oxysäure und Lacton ergiebt.

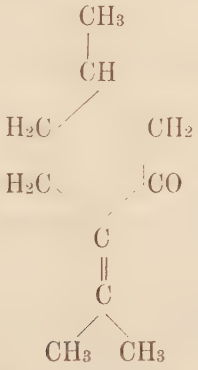
Es ergeben sich die folgenden Beziehungen


CH3
H2C—C—CH2—COOH
H2C—C=C(CH3)2
Pulegensäure
CH3
H2C—C—CH2—COOH
H2C—C—C=(CH3)2
OH OH
Dioxysäure
CH3
H2C—C—CH2—COOH
H2C—C—C(CH3)2
OH Br
gebromte Oxysäure
CH3
H2C—C—CH2—COO
H2C—C—C=(CH3)2
OH
Oxylacton
CH3
H2C—C—CH2—COO
H2C—C—C(CH3)2
Br
gebromt. Lacton
CH3
H2C—C—CH2—COO
H2C—C—C(CH3)2
Cl
gechlortes Lacton
CH3
H2C—C—CH—COOH
H2C—C—C(CH3)2
OH
Oxysäure
CH3
H2C—C—CH—COO
H2C—C—C(CH3)2
Lacton (Pulegenolid).

Gegenüber diesen Formeln, welche eine Erklärung für die bei der Oxydation der Pulegensäure sich abspielenden Vorgänge darbieten, darf nicht vergessen werden, darauf hinzuweisen, dass das Verhalten der Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ gegen Permanganat das Vorhandensein einer Aethylenbindung wahrscheinlich macht. Andererseits wird Brom von der Oxysäure nicht addirt.

Auch der Versuch, durch Umlagerung das Vorhandensein einer Doppelbindung festzustellen, ergab kein Resultat.

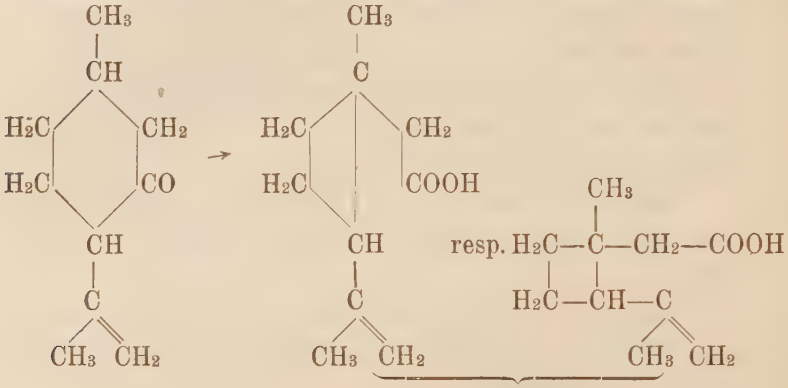
Nun muss man nach den bisherigen Untersuchungen über Pulegon die folgende Constitution desselben als erwiesen betrachten [1]).



Diese von Semmler aufgestellte Formel ist durch die Producte der Oxydation des Pulegons mit Kaliumpermanganat, wobei Aceton und β-Methyladipinsäure entstehen, bewiesen worden. Die von Wallach ausgeführte Hydrolyse des Pulegons, wobei es in Aceton und cyclisches Methylhexanon gespalten wird, ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit derselben. Das Pulegon kann daher die Aethylenbindung nicht in der Isopropylgruppe

1) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 351.

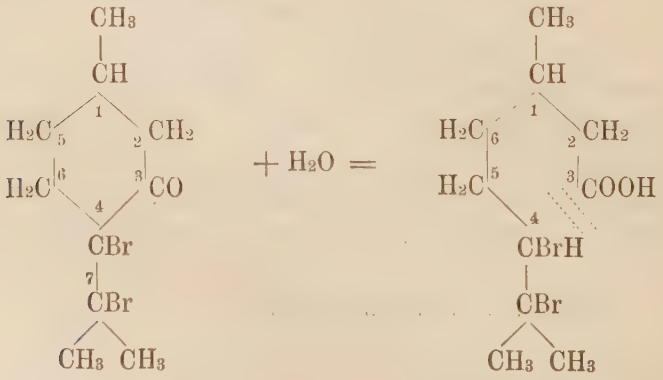
enthalten, woraus sich für die Pulegensäure etwa folgende Formel hätte ableiten lassen:



Pulegon. Pulegensäure.

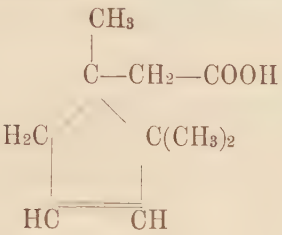
Eine solcherweise gebaute Pulegensäure müsste bei der Oxydation zunächst eine Ketonsäure liefern, was nicht der Fall ist.

Gegen die Annahme ferner, dass die erneute Ringschliessung, die bei der Bildung der ungesättigten Pulegensäure aus dem zweifach gebromten Pulegon resp. der zweifach gebromten Säure $C_{10}H_{18}Br_2O_2$ angenommen werden muss, so verliefe, dass das in der Seitenkette am Kohlenstoff 7 befindliche Bromatom mit dem am Kohlenstoffatom 1 tertiär gebundenen Wasserstoff als Bromwasserstoff austreten könnte,



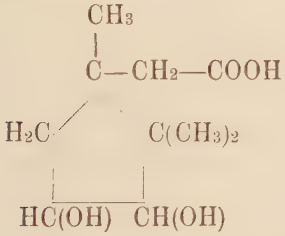
Dibrompulegon Dibrompulegensäure

dass also eine Pulegensäure von der Form

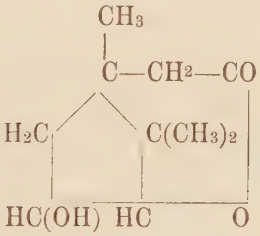


Pulegensäure

resultirte, spricht die Beständigkeit des Oxylactons $C_{10}H_{16}O_3$ gegen Oxydationsmittel[1]). Nach dieser Formel müsste dem Oxylacton eine sekundäre Alkoholgruppe zukommen, was mit obiger Beobachtung im Widerspruch steht.

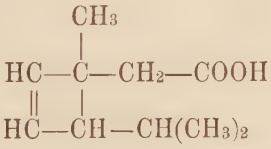


Dioxysäure.



Oxylacton.

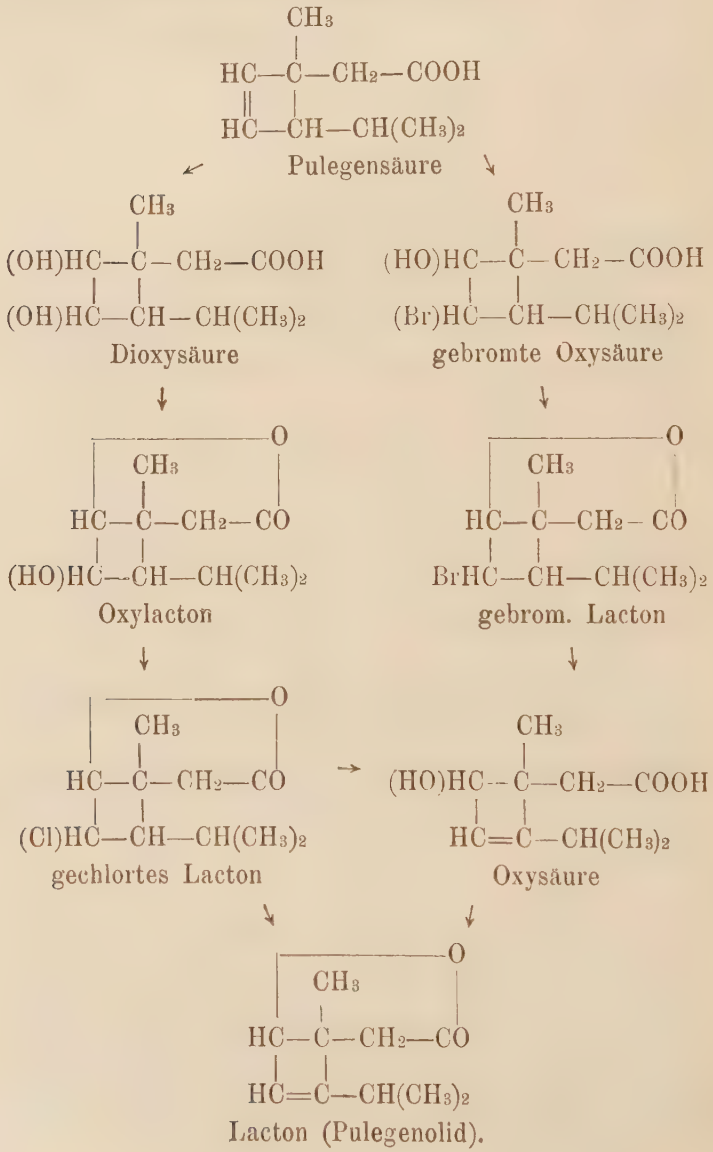
Man könnte nun noch annehmen, dass die Doppelbindung in der Pulegensäure vielleicht schon unter dem Einflusse des mehrstündigen Kochens mit Natriummethylat eine Verschiebung erfahren hätte, dass derselben also das Symbol



zukäme; so würde wiederum bei der Oxydation mit Permanganat eine Oxyverbindung mit sekundärer Alkoholgruppe entstehen müssen. Alle übrigen Reactionen liessen

1) Ann. **289**, 360.

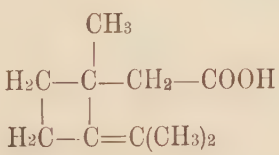
sich indessen ungezwungen erklären. Wir hätten dann für die Derivate der Pulegensäure folgende Formelbilder:



Lacton und Oxysäure würden dann eine Aethylenbindung aufweisen, was im Einklang steht mit dem Verhalten der Oxysäure gegen Kaliumpermanganat und die Annahme einer erneuten Ringschliessung überflüssig macht.

Eine sichere Entscheidung über die verschiedenen Formeln für Pulegensäure wird sich erst dann treffen lassen, wenn es gelingt die Schwierigkeiten eines systematischen Abbaues des Moleküls zu überwinden. Auch die Resultate der Kaliumhydroxydschmelze des Pulegenolids bei der Temperatur des siedenden Anthracens und der Zerfall des Moleküls in Kohlensäureanhydrid, Propionsäure und eine Hexylsäure sind zu einem Constitutionsbeweise nicht ungezwungen zu verwerthen. Vielleicht kann man in dem Vorhandensein zweier „quaternärer" Kohlenstoffatome im Molekül und der Neigung derselben, leicht eine der vier Bindungen mit anderen Kohlenstoffatomen zu lösen, eine Erklärung finden, für den wiederholt beobachteten, tiefgreifenden Zerfall des Moleküls unter dem Einflusse kräftiger Oxydation.

Mit Rücksicht auf die, den verschiedenen Erklärungsversuchen noch anhaftenden Widersprüche dürfte die zuerst von Wallach[1]) für die Pulegensäure vorgeschlagene Formel:

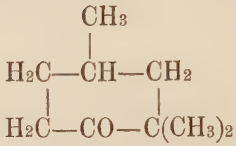


zunächst beizubehalten sein.

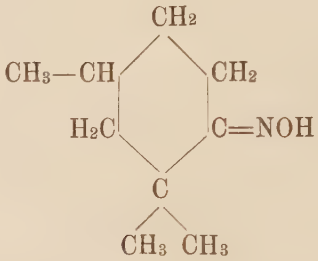
Nimmt man mit Wallach[2]) für das Keton $C_9H_{16}O$

1) Ann. **289**, 360.
2) Ann. **289**, 360.

folgende durch Verschiebungen im Molekül resultirende Constitution an,

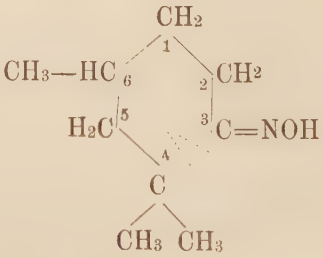


so müsste dem Oxim die Constitution



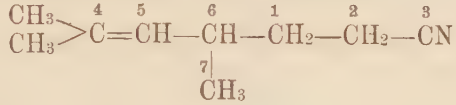
zukommen.

Die grosse Analogie des Oxims $C_9H_{16}NOH$ mit dem l-Menthonoxim erlaubt die Annahme, dass die Aufspaltung des Ringes in analoger Form wie bei dem homologen, nahe verwandten l-Menthonoxim erfolgt, dass dieselbe also stattfindet zwischen der Isopropengruppe und dem, mit der =NOH-Gruppe verbundenen Kohlenstoffatom; oder nach dem Schema:



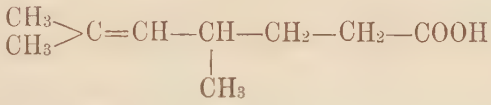
zwischen Kohlenstoffatom 3 und Kohlenstoffatom 4. Alsdann ist die Stellung der doppelten Bindung ebenfalls

bestimmt; sie kann nur zwischen Catom 4 und Catom 5 des obigen Schemas liegen. Dem Nitril würde alsdann die Constitutionsformel:

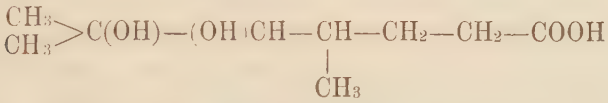


zukommen.

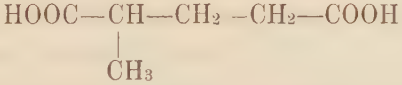
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat müsste daher zunächst aus der, dem Nitril entsprechenden Nonylensäure



eine Dioxysäure entstehen,



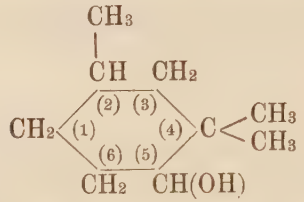
welche bei weiterer Oxydation eine Dicarbonsäure,



also eine α-Methylglutarsäure liefern müsste. Die Oxydationsversuche haben keine Gewissheit über diese ziemlich wahrscheinliche Annahme gebracht. — Die Formel für Pulegensäure würde durch die Feststellung der Constitution der Nonylensäure nur sehr indirect berührt werden, da ja bei der Bildung des gesättigten Ketons $C_9H_{16}O$ eine intramolekulare Atomverschiebung angenommen ist, die auch weiterhin durch die Bildung eines aus dem Keton durch Reduction entstehenden sekundären Alkohols und daraus durch Wasserabspaltung erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs, der ein beständiges

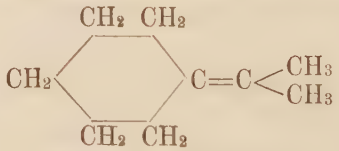
festes Nitrosochlorid von sehr schöner blauer Farbe bildet, eine Stütze zu finden scheint.

Man kann annehmen, dass aus dem Keton $C_9H_{16}O$ resp. dem entsprechenden sekundären Alkohol

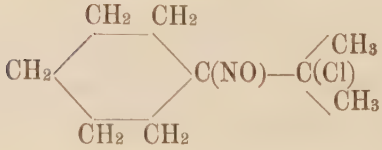


der ungesättigte, ein beständiges Nitrosochlorid liefernde Kohlenwasserstoff C_9H_{16} vielleicht in der Weise entsteht, dass zunächst die Hydroxylgruppe mit der Methylgruppe unter Wasseraustritt reagirt, und, unter Eintritt der Methylengruppe in den Ring, Wasserstoff von Catom 5 sich an Catom 2 anlagert; wodurch einerseits Bindung zwischen Catom 5 und Catom 3, andererseits, unter Aufhebung der Bindung zwischen Catom 3 und Catom 4 des Schemas, die doppelte Bindung von Catom 5 mit der Isopropylgruppe bewirkt werden müsste.

Der alsdann resultirende Kohlenwasserstoff wäre von symmetrischem Bau, die doppelte Bindung befände sich, analog wie beim Tetramethylaethylen, zwischen zwei sog. tertiären Kohlenstoffatomen und sein Nitrosochlorid müsste demnach beständig sein und von dunkelblauer Färbung.



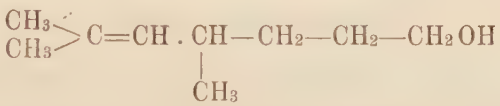
Kohlenwasserstoff.



Nitrosochlorid.

Da das Nitrosochlorid diese Eigenschaften in ausgesprochenem Maasse besitzt, so ist die nächstliegende Annahme, die, des Eintritts der doppelten Bindung zwischen Catom 5 und Catom 6 vorläufig nicht wahrscheinlicher.

Mit der obigen Annahme der Ringsprengung bei der Nitrilbildung zwischen Catom 3 und Catom 4 ist auch die Constitution des Alkohols $C_9H_{18}O$



und des Aldehyds, dessen Isolirung grössere Schwierigkeiten zu bieten scheint, gegeben.

So ist zum ersten Male in dieser Ausdehnung in der Reihe der Terpene ein Fall einer Homologie zur Kenntniss gelangt, die sich nicht allein auf die cyclischen Derivate zweier homologen Ketone verwandter Abstammung beschränkt, sondern, was noch interessanter sein dürfte, sich auch über die aliphatischen Producte der erfolgten Ringsprengung erstreckt.

Die erhaltenen Derivate zeigen bei niederer Kohlenstoffatomzahl ein entsprechend einfacheres Gefüge und lassen damit auch die Hoffnung auf eine erfolgreiche Synthese, die interessante Aufgabe der Kohlenstoffchemie, um einen Schritt näher gerückt erscheinen.

Experimenteller Theil.

Das zu den vorliegenden Versuchen dienende Pulegon wurde von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogen.

I. Theil.

Darstellung der Pulegensäure.

Die Pulegensäure wurde nach der von Wallach[1]) gegebenen Vorschrift in grösseren Mengen dargestellt.

Unter Eiskühlung wurden je 100 g Pulegon nach der Verdünnung mit 150—200 g Eisessig, unter Umrühren, im Verlauf einer Stunde mit 33 ccm Brom versetzt. Das dunkelrothe Pulegondibromid wurde vom Eisessig getrennt und so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis die Farbe in eine gelbliche übergegangen war. Hierauf wurde das Dibromid mit einer Auflösung von 50 g Natrium in 500 g Methylalkohol fünf Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzt, der Methylalkohol alsdann mit Wasserdampf abgeblasen und der erkaltete Rückstand zur Beseitigung von Verunreinigungen und nicht in Reaction getretenem Pulegon wiederholt ausgeäthert.

Aus dem Rückstande wurde die Pulegensäure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit ge-

1) Annalen d. Chem. **289**, 349.

setzt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether abdestillirt und die Säure durch Vakuumdestillation gereinigt. Sie siedet bei 12 mm Druck und 145—150° und stellt eine hellgelbe, etwas brenzlich riechende, bei längerer Aufbewahrung allmählig nachdunkelnde, ölige Flüssigkeit dar, vom spec. Gew. 1,007 bei 19°. Die optischen Constanten sind, wie folgt, von Wallach bestimmt worden. $n_D = 1{,}4807$ bei 19°; M = 47.45, (berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$ |= M = 47.34).

Die Pulegensäure hat sich auch in ihrem chemischen Verhalten als ungesättigte Säure erwiesen.

Gebromtes Lacton $C_{10}H_{15}O_2Br$.

Zunächst wurde das Verhalten der Hydrobrompulegensäure gegen unterbromigsaures Alkali geprüft, um so event. ein Abbauproduct der Pulegensäure zu erhalten, welches für die Constitutionsbestimmung derselben von Werth sein konnte. 10 g Pulegensäure in 100 g Eisessig gelöst, wurden unter Eiskühlung allmählig mit 30 ccm. gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Das Reactionsproduct wurde nach viertelstündigem Stehen auf Eis gegossen und, nach dem Schmelzen desselben, die auf dem Boden des Gefässes angesammelte röthliche, schwere, ölige Hydrobrompulegensäure abgehoben und durch Waschen mit Wasser von Essigsäure befreit.

Diese Hydrobrompulegensäure wurde alsdann aus einem Tropftrichter allmählig zu einer Hypobromitlösung, die aus 800 ccm 5 % Natronlauge und 24 ccm Brom unter Eiskühlung gewonnen war, hinzugefügt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei wurde in so reichlicher Menge Bromkohlenstoff mit übergerissen, dass das Kühlrohr davon zum Theil mit dicken Krusten ausgekleidet

wurde. Im Rückstand gelang nur der Nachweis von Ameisensäure. Neben Bromkohlenstoff trat im Destillat noch Bromoform auf Das Molekül war also offenbar tiefgreifend zersetzt. —

Behandelt man jedoch Pulegensäure selbst mit unterbromigsaurem Alkali, so bildet sich ein gebromtes Lacton.

Das Verfahren ist folgendes: Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 28 g Kalihydrat in 400 ccm Wasser werden 12 ccm Brom gegeben. Nachdem das Letztere verschwunden, setzt man unter Umschütteln eine Lösung von 10 gr Pulegensäure in der, zur Salzbildung erforderlichen Menge 10% Kalilauge hinzu und lässt bis zur Klärung der anfangs stark getrübten Mischung stehen. Das abgeschiedene, schwere, hellgelbe Oel trennt man alsdann von der alkalischen Flüssigkeit. Als Begleiterscheinung der Reaction ist das Auftreten von Tetrabromkohlenstoff zu beobachten, dessen Bildung mit der Dauer der gegenseitigen Einwirkung von Pulegensäure und Hypobromit sich vermehrt. Das gebromte Lacton enthält ebenfalls Bromkohlenstoff gelöst, wie folgende Halogenbestimmung ergab:

0,4118 g Substanz gaben 0,4070 Ag Br.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Br$	Gefunden
32,21% Br	42,16% Br.

Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ aus gebromtem Lacton.

Frisch bereitetes gebromtes Lacton wurde mit 3 Mol. frisch gefällten Silberoxyds einige Zeit unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen. Darnach wurde das Gemisch einige Stunden auf dem Dampfbade erwärmt, unter Zufügung von etwas Wasser. Die Flüssigkeit wurde noch heiss filtrirt. Ein Theil des Filtrates wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft.

Die Flüssigkeit trübte sich von abgeschiedenem Silber, und in der Mitte der Schale bildete sich bei fortgesetztem Verdampfen eine lockere, schneeweisse, zierliche Krystallisation, welche den Schmelzpunkt des Oxylacton aufwies. Der Rest des Filtrates und weitere durch Behandlung des Rückstandes mit heissem Wasser erhaltene Auszüge wurden vorsichtig mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, flockiges Chlorsilber abfiltrirt und die etwas schmierigen Verdampfungsrückstände aus einem Gemisch von Aether und Petroläther fractionirt krystallisirt. Um die nur spärliche Ausbeute zu vermehren, wurden wiederholt Bromlacton und Silberoxyd in Reaction gebracht und die nach obigem Verfahren erhaltene, wässrige Lösung des Silbersalzes der Dioxysäure mit Chlornatrium zerlegt, filtrirt, das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Aether die Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ ausgeschüttelt. Behufs Reinigung des so erhaltenen Productes war wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther nothwendig.

Eine Analyse gab folgende Werthe:

0,1419 g gaben 0,3357 CO_2 und 0,1064 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$	Gefunden
65,21 % C	64,51 % C
8,69 % H	8,33 % H.

Da die Ausbeuten immer nur ganz geringfügige waren, so musste eine, offenbar noch nicht völlig reine Substanz, deren Schmelzpunkt 127° übrigens ziemlich übereinstimmte, zur Analyse herangezogen werden, woraus sich die Resultate derselben erklären.

Ich habe versucht, das Verfahren zur Ueberführung des gebromten Lactons in das Oxylacton in der Weise zu modificiren, dass ich Silberoxyd und gebromtes Lacton in absolutem Alkohol aufeinander einwirken liess, oder

gebromtes Lacton in Eisessiglösung auf Silberacetat einwirken liess. Oxylactonbildung konnte aber in keinem Falle erreicht werden.

Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ aus gebromtem Lacton.

Das gebromte Lacton wird eine Stunde lang auf dem Wasserbade mit überschüssiger Natriummethylatlösung gekocht. Bromnatrium scheidet sich feinkrystallinisch aus. Der Methylalkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand nach dem Erkalten wiederholt ausgeäthert, um harzige Producte möglichst zu entfernen. Die so resultirende, stark alkalische Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Aetherlösung über Chlorcalcium und dem Abdestilliren des Aethers, reinigt man den dunkelfarbigen Rückstand durch Vakuumdestillation. Man fängt die bei 12 mm Druck etwa zwischen 128 bis 135° übergehenden Antheile unter Kühlung der Vorlage besonders auf. Das Destillat, anfangs eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von safranähnlichem, besonders beim Erwärmen kampferartigem Geruch, erstarrt beim Erkalten. Man presst den Krystallbrei auf Thon ab und reinigt die Substanz am besten durch Ueberführung in das Natriumsalz durch Erhitzen mit 10 % Natronlauge, Sättigen der Lösung mit Kohlensäure und Entfernung abgeschiedenen Harzes durch Filtration, Zerlegung des Natriumsalzes der Oxysäure mit verd. Schwefelsäure und Fällung der, mit Aether aufgenommenen Oxysäure mit Petroläther. Die so erhaltene, rein weisse Oxysäure überführt man durch Destillation im Vakuum wieder in das Lacton $C_{10}H_{14}O_2$.

Das Lacton ist in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Eisessig u. s. w. ganz ausserordentlich leicht lös-

lich, daher durch Krystallisation sehr schwer zu reinigen. Ein über die Oxysäure nach obigem Verfahren gereinigtes Lacton zeigte den Schmelzpunkt von 42°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schmilzt es unter heissem Wasser zu einem farblosen Oel und verdampft reichlich mit siedenden Wasserdämpfen. Von kaltem wässrigen Ammoniak wird es nicht gelöst. In siedender Ammoniakflüssigkeit lösen sich kleine Mengen, die sich nach dem Verdunsten des Ammoniaks in offener Schale in kleinen glänzenden Schuppen unverändert wieder abscheiden. Von Alkali und Erdalkalihydroxyden wird der Lactonring beim Erhitzen mit Wasser leicht unter Bildung der entsprechenden Salze der Oxysäure aufgespalten. Die Lösung des Lactons in Eisessig entfärbt Brom nicht. Unter wässriger, schwefliger Säure schmilzt es zu einem farblosen Oel, wird in geringer Menge gelöst und scheidet sich nach dem Verdunsten des Schwefligsäureanhydrids unverändert wieder ab. Es löst sich leicht und unter Erwärmung in conc. Salzsäure, färbt sich fortschreitend dunkler in dieser Lösung, um, bei genügendem Wasserzusatz, entweder wieder krystallinisch auszufallen, oder, im Einschlussrohr auf 150° erhitzt, völlig zu verharzen. Gegen Bromwasserstoff zeigt es ein analoges Verhalten. Löst man unter Kühlung in concentrirter bei 0° gesättigter Bromwasserstofflösung das Lacton, das ich nach einem Vorschlage von Wallach „Pulegenolid“ nennen will, auf, so tritt Braunfärbung der Lösung ein. Lässt man die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure neben Kalihydrat verdunsten, so verharzt das Lacton vollkommen. Beim Erwärmen mit einer Schwefelsäure von 66 Volumprocenten auf 90—95° erfolgt zunächst Bräunung der Lösung, nach ungefähr 20 Minuten entweicht etwas Gas: CO_2 und SO_2, und das Lacton verharzt vollkommen, so-

dass Wasserdampfdestillation nichts Wesentliches mehr zu isoliren vermag. Analog ist das Verhalten gegen eine Schwefelsäure von nur 50 Volumprocenten.

Das Verhalten gegen Brom wurde noch weiter geprüft. Eine Chloroformlösung des Pulegenolids wurde mit zwei Molecülen Brom, welches in dünnwandigen mit Capillare versehenen Glaskügelchen abgewogen worden, in einem Einschmelzrohre unter Zertrümmerung der Capillaren gemischt. Nach längerem Stehen wurde das Einschmelzrohr geöffnet. Dabei entwich etwas Halogenwasserstoff. Eine Untersuchung der Chloroformlösung ergab indessen, dass das Pulegenolid unverändert geblieben war. —

Eine Analyse des Lactons ergab folgende Werthe:

I 0,1922 g Substanz gaben 0,1433 H_2O u. 0,5081 CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
% H . 8,43	% H . 8,28
% C . 72,28	% C . 72,11.

II 0,1734 g gaben 0,1295 H_2O u. 0,4587 CO_2.

Gefunden
% H . 8,3
% C . 72,16.

Nachdem ich dann weiter das Verhalten des in Chloroform gelösten Pulegenolids gegen Phosphorpentachlorid geprüft hatte und gefunden hatte, dass es damit völlig verharzte, wurde das Verhalten desselben gegen Oxydationsmittel, wie Chromsäure und verd. Salpetersäure geprüft.

Es wurde zunächst der Abbau des Moleküls durch

Oxydation mit Chromsäure

versucht. Dabei wurde soviel Chromsäure zu dem in

Eisessig gelösten Pulegenolid zugesetzt, dass auf ein Molekül Pulegenolid ein Atom Sauerstoff verfügbar wurde. Die bis zur Reduction der Chromsäure auf dem Dampfbade erwärmte Mischung wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillate befand sich unverändertes Pulegenolid, im Rückstand Harz.

Oxydation mit verd. Salpetersäure.

Vier Gramm Pulegenolid wurden mit 50 ccm verd. Salpetersäure im Kochsalzbade neun Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Pulegenolid war dabei fast ganz in Lösung gegangen. Die Lösung wurde filtrirt und, unter wiederholtem Ersatz des verdampften Wassers, schliesslich bis zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle wurden auf Thon abgepresst und durch ihren Schmelzpunkt sowohl, wie durch ihr Verhalten gegen Chlorcalcium und gegen Schwefelsäure, als Oxalsäure characterisirt. Bei einem zweiten Versuche wurde die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt und entfernt. Die alsdann verbleibende, mit Schwefelsäure angesäuerte Mutterlauge, wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde nach dem Trocknen mit trockenem Ammoniak gesättigt und das Ammoniaksalz nach Entfernung von freiem Ammoniak und Aether in das Silbersalz verwandelt. Dieses war gelb, in Wasser ziemlich löslich und verpuffte beim Erhitzen. Da mithin eine Nitroverbindung vorlag, wurde nur eine Silberbestimmung ausgeführt

0,1243 g gaben 0,0740 g AgCl entsprechend 0,0556 g Ag
oder 44,7 % Ag.

Weitere Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat und die Kaliumhydroxydschmelze habe ich unten, unter den mit der zugehörigen Oxysäure angestellten Reactionen

besprochen. Ich wende mich jetzt zu dem Verhalten des Pulegenolids gegen Reductionsmittel.

Versuche der Reduction des Pulegenolids.

Ein Versuch der Aufspaltung des Lactonringes durch Reduction mit Zink und Eisessig erzeugte geringe Mengen eines menthonartig riechenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen, nicht krystallisirbaren Productes, welches nicht weiter untersucht wurde. Ein weiterer Versuch, Pulegenolid mit rothem Phosphor und Jodwasserstoff unter Erwärmen auf 200° während dreier Stunden im Einschlussrohr zu reduziren, ergab die Bildung von geringfügigen, durch den Geruch lediglich nachweisbaren Mengen von Kohlenwasserstoff, dessen Isolirung nicht gelang.

Nach der von E. Fischer[1]) angewandten Methode der Reduction von Lactonen der Zuckergruppe mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung wurde nunmehr eine Aufspaltung des Lactonringes versucht, um, wenn möglich, zu einem Aldehyd zu gelangen.

Zu 10 g in Essigsäure gelöstem Pulegenolid wurde die achtfache Menge Wasser und soviel Alkohol gegeben, dass die mit einer Kältemischung gekühlte Flüssigkeit nicht auskrystallisirte. Diese, in einer Schüttelflasche befindliche Lösung wurde im Verlaufe von zwei Stunden mit 150 g 2½% Natriumamalgam versetzt, nach jedesmaligem Zusatz des letzterem umgeschüttelt und mit Essigsäure sauer gehalten. Eine Absorption von Wasserstoff fand indessen nicht statt; das Pulegenolid konnte völlig unverändert wiedergewonnen werden. —

Wiederholte Versuche der Esterbildung durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in eine methylalkoho-

1) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1870; **23**, 373. 932.

lische Lösung des Pulegenolids, ergab stets Rückbildung desselben, wie Schmelzpunct und Analyse erwiesen.

Verhalten des Pulegenolids gegen Ammoniak.

Als neutraler Körper wird das Pulegenolid von Ammoniak nicht gelöst. Auch der Einwirkung von Ammoniak im Einschlussrohr bei 170° widersteht es vollkommen, wie die Reactionen, welche (s. unten) zur Amidbildung aus dem Ammoniumsalz der Oxysäure führen sollten, ergeben haben. Es wurde nun versucht, den Lactonring durch Einleiten trockenen Ammoniaks in das erwärmte, geschmolzene Pulegenolid zu sprengen, wobei entweder unter Bildung eines Amids und einer tertiären Alkoholgruppe die Elemente des Ammoniaks eingelagert werden konnten,

$$\begin{array}{l} -CO \\ | \\ C-O \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} -CO\,NH_2 \\ | \\ -C(OH) \end{array}$$

oder, unter Wasseraustritt, statt des Brückensauerstoffs die Imidogruppe (NH) in den Ring eintreten konnte

$$\begin{array}{l} -CO \\ | \\ C-O \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} -CO \\ | \\ C-NH \end{array} + H_2O.$$

Die Versuche wurden zunächst bei 60° angestellt, wo also mit grösserer Wahrscheinlichkeit eine Amidbildung hätte erwartet werden dürfen. Das Pulegenolid blieb indessen unverändert. Es wurde daher auf 120° erwärmt, und, nachdem auch jetzt noch keine Reaction erfolgte, auf 180°. Bei dieser Temperatur wurde fünf Stunden lang ein Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet. Die Festigkeit des Lactonrings erwies sich aber auch hier. Mit Ausnahme einer ganz geringen, bei der Destillation im Vakuum zurückbleibenden Menge eines brau-

nen veränderten Körpers, war das gesammte Pulegenolid in Siede- und Schmelzpunkt unverändert geblieben. Aus dem braunen Rückstande konnte mit verd. Salzsäure und Ammoniak nichts Wesentliches abgeschieden werden.

Die Resultate der Untersuchung des gebromten Lactons und Lactons haben also zunächst die Beziehungen dieser Substanzen zu dem schon früher durch Oxydation der Pulegensäure mit Permanganat erhalten Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ insoweit geklärt, als sie gezeigt haben, dass ein Austausch von Br. im gebromten Lacton gegen Hydroxyl zum Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ führt.

Im zweiten Theile meiner Arbeit, die sich mit diesem Oxylacton und seinen Derivaten beschäftigt, werde ich den Nachweis erbringen, dass umgekehrt Hydroxyl im Oxylacton durch Halogen ersetzt werden kann und alsdann durch einfache Abspaltung von Halogenwasserstoff das Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$ entsteht, welches durch eine analoge Reaction aus dem gebromten Lacton entsteht.

Die weiteren Untersuchungen des Oxydationsproductes $C_{10}H_{14}O_2$, des Pulegenolids, sind mit demselben in der Form der Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ resp. der betr. Salze derselben angestellt.

Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Wie schon erwähnt, gelingt es leicht, den Lactonring des Pulegenolids mit Alkalihydroxyd aufzuspalten und zu den Salzen der Oxysäure zu gelangen. Eine wässrige Lösung des Kalisalzes der Oxysäure giebt mit conc. Silbernitratlösung ein weisses, lichtbeständiges, ziemlich lösliches, aus heissem Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisirbares Silbersalz, dessen Analyse folgende Werthe ergab:

0,2169 g gaben 0,3182 CO_2; 0,0999 H_2O u. 0,0813 Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_{15}AgO_3$	
C. 41,23 %	C. 40,65 %
H 5,15 %	H. 4,87 %
Ag. 37,11 %	Ag. 37,02 %.

Will man die Oxysäure aus dem Kalisalz in krystallinischer Form abscheiden, so muss man auf eine genügende Verdünnung und Kühlung beim Versetzen der Salzlösung mit verd. Schwefelsäure achten. Anderenfalls erhält man zusammengeballte Massen. Die Reinigung der Oxysäure erfolgt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, dem man bis zur beginnenden Trübung Petroläther zusetzt. Die völlig reine Oxysäure schmilzt bei 95° und stellt lockere, seidenglänzende Krystallnadeln dar. Die Analyse eines, aus dem Ammoniaksalze gewonnenen, Silbersalzes ergab folgende Werthe:

0,2154 g gaben 0,1005 g H_2O; 0,3256 CO_2 u. 0,0799 Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_{15}O_2Ag$	
5,15 % H	5,13 % H
41,23 % C	41,23 % C
37,11 % Ag	37,09 % Ag.

Eine Verbrennung der freien Säure ergab folgende Werthe:

0,2205 g Substanz gaben 0,1731 H_2O und 0,5270 CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$	Gefunden
8,69 % H	8,72 % H
65,21 % C	65,17 % C.

Die Oxysäure ist in Wasser leichter löslich, wie das Pulegenolid; mit wässrigem Ammoniak giebt sie sofort ein leicht lösliches Salz, aus welchem indessen ein Amid nicht gewonnen werden konnte. Stets wurde Pulegenolid

zurückgewonnen. Diese überaus störende leichte Rückbildung des Lactons trat bei allen Operationen mit der freien Säure auf, die mit Wärmezufuhr verbunden waren. Das Pulegenolid ist aber ein ganz reactionsloser, neutraler Körper, der bei energischerer Oxydation gleich tiefgreifend zersetzt wird.

Die Versuche der Esterbildung blieben aus dem gleichen Grunde resultatlos. Event. vielleicht gebildete grössere oder geringere Estermengen wurden bei der zur Isolirung nothwendigen Vakuumdestillation wieder in Pulegenolid und Alkohol zerlegt, wie durch Schmelzpunct und Siedepunct der Producte, sowie durch Analyse wiederholt bestätigt wurde. Schon beim Erhitzen der Oxysäure mit Wasser erfolgt theilweise Lactonbildung. Gleiche Moleküle Phosphorpentachlorid und Oxysäure in Chloroform mit einander in Reaction gebracht, ergaben nach der Isolirung des Reactionsproductes lediglich die Rückbildung des Lactons $C_{10}H_{14}O_2$

0,1985 g Substanz gaben 0,5266 CO_2 und 0,1520 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
% C . 72,28	% C . 72,47
% H . 8,43	% H . 8,51.

Wurden dagegen zwei Moleküle Phosphorpentachlorid verwandt, so erfolgte immer völlige Verharzung des Reactionsproductes. Die Einführung von Chlor ist somit nicht gelungen.

Es wurde nun versucht durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu einem Keton zu gelangen.

25 g des Natriumsalzes der Oxysäure wurden, mit dem doppelten Gewichte fein zerriebenen Natronkalks gemischt, aus einer flachen Kupferretorte der trockenen Destillation unterworfen. Das dunkelgelbe, ölige Destillat wurde mit Wasserdampf destillirt. So gereinigt, stellte

es ein hellgelbes, leichtflüssiges und auf Wasser schwimmendes Oel dar. Nach dem Trocknen über Potasche wurde dasselbe über freier Flamme und unter gew. Druck fractionirt, und drei Fractionen aufgefangen I 120—135°; II 135—155° (Hauptfraction) und III 155—165°. Die Hauptfraction II wurde mit Semicarbazidlösung geschüttelt. Ein bald fest werdendes Semicarbazon, welches sich auch in Petroläther leicht löste, wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Methylalkohol zu reinigen versucht. Es hinterblieb nur eine geringfügige Menge von dem Schmelzpunkt 124—130°. Die Analyse desselben konnte also nur orientirenden Werth haben. Ihre Resultate:

I 0,1431 g gaben 0,083 H_2O und 0,2796 CO_2
II 0,062 „ „ 0,0354 „ und 0,1220 CO_2.

Gefunden für I 53,8 % C und 6,4 % H
„ „ II 53,63 % C „ 6,35 % H

sind nicht in Einklang zu bringen mit den Formeln der theoretisch möglichen Semicarbazone,

I $C_{10}H_{30}O_2N{=}\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}{>}CO$ } 66,11 % C, 9,09 % H
II $C_{19}H_{28}ON{=}\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}{>}CO$ } 69,56 % C, 8,98 % H
III $C_{19}H_{26}N{=}\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}{>}CO$ } 73,38 % C, 8,87 % H

welche man sich entstanden denken kann aus den drei theoretisch möglichen Ketonen

I $C_{19}H_{30}O_3$ (74,5 % C u. 9,8 % H)
II $C_{19}H_{28}O_2$ (79,51 % C u. 9,72 % H)
III $C_{19}H_{26}O$ (81,82 % C u. 9,63 % H),

wenn man annimmt, dass zwei Moleküle Oxysäure

$C_9H_{14}(OH)COOH$

unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd und Verlust von einem oder zwei Molekülen Wasser zusammengetretreten sind.

Die Versuche wurden mit grösseren Mengen Baryumsalz der Oysäure wiederholt, ohne besseren Erfolg. Das mit Wasserdampf gereinigte Product der trockenen Destillation zeigte nirgends eine Constanz im Siedepunkt, der diesesmal höher hinaufrückte. Eine Analyse eines daraus dargestellten Semicarbazons ergab folgende Werthe:

0,1348 g gaben 0,0886 H_2O und 0,2754 CO_2

entsprechend 7,33 % H und 55,72 C. Der Schmelzpunkt lag bei 120—124°.

Die, einen über 200° liegenden Siedepunkt zeigenden Antheile der trockenen Destillation, wurden nochmals wiederholt im Vakuum fractionirt und die Fractionen:

I bis 115°
II „ 125° } bei 15 mm Druck
III „ 140°

in der Hoffnung analysirt, zu einem Kohlenwasserstoff zu gelangen.

I a) 0,1240 g gaben 0,1138 H_2O und 0,3770 CO_2
b) 0,2408 „ „ 0,2241 „ „ 0,7324 „

Gefunden für a) 10,10 % H und 82,91 % C
„ „ b) 10,34 % H und 82,91 % C.

II 0,1392 g gaben 0,1318 H_2O und 0,4315 CO_2
entsprechend 10,52 % H und 84,55 % C.

III 0,1784 g gaben 0,1192 H_6O und 0,5190 CO_2
entsprechend 7,42 % H und 79,34 % C.

Da somit Kohlenwasserstoffe nicht vorlagen und die obigen Tastanalysen und die Inkonstanz der Siedepunkte von einer weiteren Verarbeitung Abstand nehmen liessen,

so wurden die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgeführt.

Es wurde nun versucht, das Molekül der Oxysäure in geeigneter Weise durch Oxydation weiter abzubauen, nachdem die oben besprochene Oxydation des Lactons mit Chromsäure und Salpetersäure kine verwerthbaren Resultate gebracht hatte.

Kaliumhydroxydschmelze.

Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt worden war, dass durch die Kalischmelze eine Fettsäure gebildet worden, wurden in einem Nickeltiegel, der in einem nicht ganz auf Siedetemperatur erhitzten Anthracenbade erwärmt wurde, 4 g Pulegenolid mit 48 g Kali neun Stunden lang unter Umrühren geschmolzen, bis die Schmelze, ohne mehr Wasserstoff zu entwickeln, sich im ruhigen Fluss befand. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert; Kohlendioxyd entwich sehr reichlich und ein starker Fettsäuregeruch machte sich bemerklich. Die saure Lösung wurde mit Wasserdampf destillirt. Das mit Soda neutralisirte Destillat wurde zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol das Fettsäuresalz aufgenommen und der Alkohol verdampft. Der mit wenig Wasser aufgenommene Verdampfungsrückstand wurde nach dem Ansäuern wiederholt ausgeäthert, die getrocknete Aetherlösung mit Ammoniak gesättigt und, nach dem Verjagen von Aether und überschüssigem Ammoniak das Silbersalz der Fettsäure gefällt. Es fiel nicht ganz farblos und gab, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

I 0,2328 g gaben 0,0504 H_2O; 0,1533 CO_2 u. 0,1442 Ag
II 0,1497 g „ 0,0275 H_2O; 0,1000 CO_2 u. 0,0924 Ag

Gefunden für I 2,4 % H, 17,97 % C u. 61,51 % Ag
„ „ II 2,41 % H, 18,22 % C u. 61,72 % Ag

Berechnet für $CH_3 . CH_2 . COO Ag$
2,76 % H, 19,88 % C, 59,67 % Ag

Der durch Filtration vom Harze befreite saure Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert, der Aether getrocknet und ein missfarbiges Ammoniaksalz gefällt, welches, nach der Reinigung über das Bleisalz, ein Silbersalz von folgender Zusammensetzung ergab:

0,0805 g gaben 0,0883 CO_2; 0,0328 H_2O u. 0,039 Ag.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$	Gefunden
% C 32,28	% C 29,91
% H 4,98	% H 4,53
% Ag 48,4	% Ag 48,47.

Die geringe Menge Substanz erklärt die Differenz des gef. Kohlenstoffs. Die Abweichungen in den Analysen des Propionsäuresalzes sind dagegen voraussichtlich auf geringe, gleichzeitig mit gebildete Mengen von Essigsäure zurückzuführen.

Das Ergebniss der Kalischmelze, die Aufspaltung des Moleküls in Kohlendioxyd, Propionsäure und eine Hexylsäure, konnte die Frage nach der Constitution der Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ nicht klären. —

Ein Versuch der Oxydation des Kalisalzes mit Kaliumhypobromit ist insofern von Interesse als das Reactionsgemisch nach wenigen Minuten zu einem dicklichem Krystallbrei von Bromkohlenstoff erstarrte, a s dem nur Harz, etwas Lacton und Bromkohlenstoff isolirt werden konnte.

Auch die weiteren Oxydationen mit Chromsäure sowie mit Kaliumpermanganat haben keine Ergebnisse von Werth gebracht.

Die Oxydationen mit Chromsäure wurden so geleitet, dass stets mit molekularen Mengen gearbeitet wurde. Es wurde zunächst soviel Chromsäure verwandt, dass auf 1 Mol. Oxysäure 1 Atom Sauerstoff abgegeben wurde. Dabei wurde Chromsäure und Substanz sowohl in Essigsäure gelöst, als auch in zwei Versuchen, zu der in Wasser gelösten Chromsäure soviel Schwefelsäure gefügt, dass sich Chromsulfat bildete. In allen Fällen wurde das Reactionsproduct nach längerem oder kürzerem Erwärmen auf dem Dampfbade mit Wasserdampf behandelt. Stets war die Hauptmenge des aus dem Destillate ausgeätherten Productes Pulegenolid, welches, besonders bei Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel mit geringen Mengen eines pulegonartig riechenden, schmierigen Körpers verunreinigt war.

Auch bei einer Vermehrung der Chromsäure dahin, dass auf 1 Mol. Oxysäure 3 Atom Sauerstoff zur Wirkung gelangten, war lediglich eine stärkere Verharzung der Oxysäure zu beobachten. Es zeigte sich auch hier wieder die leichte Rückbildung des Lactons als Ursache des negativen Verhaltens der Oxysäure bei der Oxydation mit Chromsäure.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Obwohl die Oxydationen mit Permanganat nur Resultate ergeben haben, die auf einen tieferen Zerfall des Moleküls schliessen lassen, will ich dieselben, der Vollständigkeit halber, kurz erwähnen.

Die wässrige, conc. Salzlösung der Oxysäure wurde unter Umrühren und Kühlung mit soviel 4 % Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis keine Entfärbung der letzteren mehr erfolgte. Die vom Manganschlamm getrennte Flüssigkeit wurde nach Sättigung mit Kohlensäure zur

Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde verdampft und in dem Rückstande reichlich Oxalsäure, sowie etwas Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen. Zur Prüfung auf höhere Fettsäuren wurde der angesäuerte Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Im Destillate liessen sich weder durch den Geruch noch durch Ausäthern Fettsäuren nachweisen. Dem Rückstande wurde mit Aether ein Körper entzogen, dessen Silbersalz sich bald vollkommen schwärzte, so dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Auch eine Oxydation der freien Oxysäure mit 1 % Permanganat in solcher Menge, dass auf 1 Mol. Oxysäure 1 Atom Sauerstoff in Reaction treten musste, ergab sofortige Entfärbung unter tieferer Zersetzung eines kleinen Theils der Oxysäure und Unverändertbleiben der Hauptmenge. —

Die sofortige Entfärbung von Permanganat in Berührung sowohl mit der freien Oxysäure, wie mit deren alkalischer Lösung, liessen den Versuch anstellen, eine Umlagerung einer vielleicht vorhandenen Doppelbindung nach der Methode von Fittig[1]) durch Kochen mit 10% Natronlauge zu erreichen. Trotz zweitägigen Kochens der Oxysäure mit der zwanzigfachen Menge 10 % Natronlauge, wurde die Oxysäure unverändert wieder erhalten.

Erwähnen möchte ich noch die Uebereinstimmung des Pulegenolids mit den Lactonen der Milchsäurereihe, wie dem Butyro, Valero-, Capro- und Isocaprolacton.

Wie jene, lässt es sich ohne Zersetzung verflüchtigen, ist auch mit Wasserdämpfen destillirbar. Mit Wasser geht es unter keinen Bedingungen in die zugehörige Oxy-

1) Ann. 283, 47.

säure über. Schon beim Erwärmen der Oxysäure mit Wasser geht diese wieder in das Lacton unter Wasserabspaltung über. Das Calcium und Baryumsalz sind, wie die der Milchsäurereihe, amorph, gummiartig und leicht löslich. Ihr Silbersalz ist analog sehr beständig.

II. Theil.

Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$.

Zu dem Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ gelangt man nach der von Wallach[1]) gegebenen Vorschrift durch Oxydation der Pulegensäure mit 4% Kaliumpermanganat. Es wurden je 20 bis 25 g Pulegensäure in einer zur Salzbildung genügenden Menge 10% Natronlauge gelöst, allmählig unter guter Kühlung soviel 4% Permanganatlösung hinzugegeben, dass die rothe Farbe noch unzersetzten Permanganats noch ungefähr eine Stunde lang unverändert blieb, und alsdann die vom Manganschlamm getrennte Flüssigkeit nach vorheriger Neutralisation mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade verdampft. Mit zunehmender Concentration beginnt die Abscheidung von Oxylacton in lockeren, schuppigen Krystallen. Dasselbe wird durch Absaugen entfernt und die nunmehr stark alkalische Flüssigkeit wieder mit verd. Schwefelsäure neutralisirt. Die ersten Krystallisationen fallen fast farblos aus, die folgenden, gefärbten und mit Kaliumsulfat verunreinigten, sind durch einfache Umkrystallisation aus heissem Wasser zu reinigen. Die Ausbeute betrug ungefähr 50% vom Gewichte der angewandten Pulegensäure. Das Oxylacton schmilzt bei 129° und siedet bei 20 mm Druck und 185°[2]). Gegen Oxydationsmittel ist es sehr bestän-

1) Ann. **289**, 353.

2) Ebenda.

dig[1]), muss also Hydroxyd, dessen Vorhandensein ich durch das Verhalten desselben gegen Phosphorpentachlorid erwiesen habe, in tertiärer Bindung enthalten.

Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$ aus Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$.

Liess sich im Oxylacton Halogen für die Hydroxylgruppe substituiren, so war damit einmal deren Existenz erwiesen, andererseits liess sich nach der erfolgreichen Ueberführung des gebromten Lactons in Oxylacton, die im ersten Theil meiner Arbeit besprochen ist, annehmen, dass sich Halogenwasserstoff würde abspalten lassen, und, in analoger Weise wie aus dem gebromten Lacton $C_{10}H_{15}O_2Br$, Pulegenolid entstehen würde.

Zwei Molecüle Oxylacton (7,5 g) in 50 g Chloroform gelöst, wurden, unter Ausschluss jedweder Feuchtigkeit, mit einem Molecül (4,15 g) Phosphorpentachlorid versetzt. Nachdem die Reaction unter Anwärmen auf dem Wasserbade beendet, Phosphoroxychlorid und Chloroform im Vakuum verjagt worden, wurde der Rückstand, eine tiefviolette, beim Erkalten sofort erstarrende Flüssigkeit, mit überschüssiger 10 % Natriummethylatlösung zwei Stunden auf dem Dampfbade gekocht. Nach dem Abblasen des Methylalkohols wurde das Reactionsproduct angesäuert und ausgeäthert. Der Aether wurde verdampft und der Rückstand im Vakuum bei 15 mm der Destillation unterworfen. Bei 135° ging eine, bald krystallinisch erstarrende, Flüssigkeit über, welche nach der Reinigung alle Eigenschaften des Pulegenolids zeigte und dessen Analyse folgende Werthe ergab:

0,2324 g gaben 0,6126 CO_2 und 0,1771 H_2O

1) Ann. **289**, 353.

Berechnet für $C_{10}H_{14}D_2$	Gefunden
C. 72,28 %	C. 71,86 %
H. 8,43 %	H. 8,47 %.

Es war somit unzweifelhaft das Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$ gewonnen und damit die doppelten Beziehungen, welche zwischen diesen beiden Oxydationsproducten der Pulegensäure bestehen, klargelegt. Gleichzeitig ist durch diese Reaction auch der Beweis dafür erbracht, dass der Körper $C_{10}H_{16}O_3$ wirklich ein Oxylacton repräsentirt.

Infolge seiner Hydroxylgruppe ist dieses Oxylacton weit reactionsfähiger wie das Lacton $C_{10}H_{14}O_2$, das Pulegenolid. Es ist aus demselben schon früher[1]) ein Keton $C_9H_{16}O$ durch Abspaltung von Kohlendioxyd gewonnen und hieraus ein Oxim, welches sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und eine wohl characterisirte Base giebt.

Ich habe das Keton $C_9H_{16}O$ zum Ausgangspunkte einer weiteren Untersuchung gemacht und daraus einerseits einen cyclischen, sekundären Alkohol $C_9H_{18}O$ gewonnen. Dieser Alkohol giebt mit wasserabspaltenden Mitteln, wie z. B. Kaliumdisulfat, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{16}, welcher wieder ein sehr beständiges, schön blaues Nitrosochlorid liefert.

Andererseits habe ich, nach Ueberführung des Ketons in das Oxim, den Kohlenstoffring, unter Umlagerung des Oxims zu einem Isomeren, aufgespalten, wobei ein aliphatisches Nitril erhalten wurde. Auf diesem Wege bin ich zu ganz ähnlichen Derivaten gelangt, wie sie von Wallach bei der Aufspaltung des l-Menthonoxims gewonnen worden sind. Die erhaltenen Derivate sind um ein Kohlenstoffatom niedere Homologe der aus dem l-Menthonoxim entstehenden aliphatischen Producte.

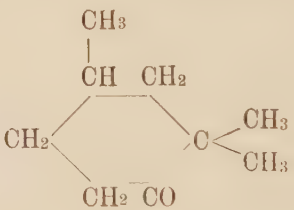
1) Ann. 289, 354 ff.

Keton $C_9H_{16}O$.

Beim Erwärmen des Oxylactons $C_{10}H_{16}O_3$ mit einer Schwefelsäure von 66 Volumprocenten auf eine Temperatur von 90° spaltet sich Kohlendioxyd ab, dessen Entwickelung einen Masstab für das Fortschreiten des Prozesses bietet, und man erhält ein Keton $C_9H_{16}O$. Man isolirt dasselbe durch Wasserdampfdestillation und erhält so ein gelbliches, leicht bewegliches, auf Wasser schwimmendes Oel vom spez. Gew. 0,8925. Man erhält 50 % von dem Gewichte des angewandten Oxylactons als Ausbeute.

Von dem Keton $C_9H_{16}O$ sind schon früher[1]) einige Derivate gewonnen und beschrieben worden. Vor allem giebt es ein vorzüglich krystallisirendes Oxim nach dem Verfahren von Wallach, dessen Schmelzpunkt ich, nach der Reinigung des bei 12 mm und 117° siedenden Oxims durch Vakuumdestillation, bei 95° feststellen konnte.

Das Keton siedet bei 80°, unter 20 mm Druck, oder, bei 183°, unter gew. Druck. Es ist eine gesättigte Verbindung, für welche Wallach eine, durch intramoleculare Umlagerung zu erklärende Constitution:



angenommen hat. Die Gültigkeit des Claisenschen Satzes, welches von Wallach im Allgemeinen auf die gesättigten und ungesättigten Ketone der Terpenreihe ausgedehnt werden konnte, dass nämlich Ketone mit der Gruppirung $-CH_2-CO-$ eine Condensation mit Benzaldehyd eingehen, trifft für das Keton $C_9H_{16}O$ nicht zu. Weder mit

1) Ann. 289, 354.

Natriummethylat, noch mit gasförmiger Salzsäure lässt sich diese Condensation hervorrufen.

Cyclischer Alkohol $C_9H_{17}OH$.

Durch Reduction des Ketons $C_9H_{16}O$ mit Natrium in absolutem Alkohol habe ich glatt den sekundären Alkohol $C_9H_{17}OH$ erhalten. 10 g Keton in 120 ccm über Natrium destillirten, absoluten Alkohols wurden in rascher Aufeinanderfolge mit 10 g zerschnittenem Natrium versetzt. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch auf dem Dampfbade erwärmt. Hierauf wurde der Aethylalkohol zunächst mit Wasserdampf abgeblasen und der schwerer mit Wasserdämpfen flüchtige Alkohol $C_9H_{17}OH$ gesondert aufgefangen. Am besten reduzirt man indessen das Keton in feuchtem Aether mit Natrium, da hier die immerhin verlustbringende Wasserdampfdestillation fortfällt. Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Alkohol wird über Potasche getrocknet und durch Destillation gereinigt. Er siedet bei gew. Druck und 187—189° und stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von etwas herbem, kampferartig-gewürzhaften Geruch dar. Herr Geh. Rath Prof. Wallach hatte die Güte die optischen Constanten dieses Alkohols, wie folgt, zu bestimmen:

$$\left.\begin{array}{l} d = 0{,}8955 \\ n_D = 1{,}4596 \end{array}\right\} \text{ bei } 20^0,\ M = 43{,}18 \text{ (ber. } 42{,}85).$$

Eine Analyse des, mittelst Reduction in alkoholischer Lösung erhaltenen Alkohols ergab:

0,2928 g gaben 0,3431 H_2O und 0,8001 CO_2.

Berechnet für $C_9H_{18}O$	Gefunden
% H 12,67	% H 13,05
% C 76,05	% C 75,47.

Der in ätherischer Lösung reduzirte Alkohol ergab:
0,1678 g gaben 0,1900 H_2O und 0,4659 CO_2.

Berechnet	Gefunden
% H 12,67	% H 12,58
% C 76,05	% C 75,87.

Denselben Alkohol erhielt ich ferner durch Reduction des Oxims $C_9H_{16}NOH$ mit Natrium in absolutem Alkohol und Einwirkung von salpetriger Säure auf die so erhaltene Base $C_9H_{17}NH_2$.

5 g Oxim in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mittelst 10 g zerschnittenen Natriums auf dem Dampfbade rasch reduzirt. Durch Wasserdampf abgeblasener Alkohol und freie Base wurden in überschüssiger Oxalsäurelösung aufgefangen, durch nochmalige Dampfdestillation der Aethylalkohol und etwaige flüchtige Verunreinigungen entfernt und die Lösung der oxalsauren Base auf dem Dampfbade stark eingeengt. Diese concentrirte Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit Aether überschichtet und das Oxalat durch überschüssiges Kali zerlegt. Die ätherische Lösung der Base wurde, nach dem Trocknen über Kali, unter Eiskühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Es schied sich das Chlorhydrat der Base krystallinisch ab und wurde über Natronkalk rasch getrocknet. Eine konz. wässrige Lösung der salzsauren Base wurde mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Natriumnitrit am Rückflusskühler gekocht. Bei der Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf wurde ein gelbes Oel von aromatischem Geruche erhalten, welches noch Salpetrigsäureester enthielt. Nach mehrstündigem Erwärmen desselben mit Natriummethylat auf dem Wasserbade wurde daraus durch Wasserdampfdestillation der cyclische Alkohol $C_9H_{17}OH$ isolirt, dessen Identität sich durch Geruch, Siede-

punkt und die mit Chromsäuregemisch in der Kälte leicht erfolgende Oxydation zu dem Keton $C_9H_{16}O$ festgestellt wurde. Mit Semikarbazidlösung konnte das Semikarbazon des so regenerirten Ketons erhalten werden.

Phenylurethan des Alkohols $C_9H_{17}O$.

$$\begin{array}{l} \diagup NH.C_6H_5 \\ CO \\ \diagdown OC_9H_{17} \end{array}$$

Zur weiteren Characterisirung wurde das Phenylurethan des Alkohol $C_9H_{18}O$ dargestellt. Molekulare Mengen Carbanil und cycl. Alkohol wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit gemischt und mehrere Tage bis zur Krystallisation hingestellt. Das Urethan wurde durch Abpressen auf Thon gereinigt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmolz bei 92°.

Eine Analyse desselben ergab:

0,1719 g gaben 0,1370 g H_2O und 0,4625 g CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{23}NO_2$	Gefunden
% C 73,63	% C 73,41
% H 8,81	% H 8,85.

Kohlenwasserstoff C_9H_{16}.

Es war anzunehmen, dass der Alkohol $C_9H_{18}O$ durch Wasserabspaltung einen ungesättigten Kohlenwasserstoff geben würde. Nach dem Verfahren von Wallach[1]) wurde der Alkohol $C_9H_{18}O$ mit dem doppelten Gewichte trockenen, zerriebenen Kaliumdisulfats im Paraffinbade zunächst auf 130°, bei den weiteren Versuchen auf 150°, bis zur Bildung einer relativ reichlichen Menge des Kohlenwasserstoffs erwärmt. Der Verlauf der Reaction

1) Ann. 275, 104.

lässt sich aus der Zunahme des Siedens der Mischung bei einer erheblich unter dem Siedepunkte des Alkohols $C_9H_{17}OH$ liegenden Temperatur, leicht verfolgen. Die Reaction wurde immer nur mit kleinen Mengen angestellt und nicht über eine Stunde ausgedehnt. Das Reactionsproduct wurde nach erfolgter Abkühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Der aus dem Destillate isolirte, über Potasche getrocknete Kohlenwasserstoff wurde durch fractionirte Vakuumdestillation gereinigt. Es wurden so in mehreren Reactionen 5 g Kohlenwasserstoff, 30 % vom angewandten Alkohol, gewonnen. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 12 mm Druck und 60—65°, ist farblos, sehr beweglich und von aromatisch-schwach kampferartigem Geruch.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1286 g gaben 0,1424 g H_2O und 0,4089 CO_2.
II. 0,1936 „ „ 0,2185 „ „ „ 0,6167 „

Berechnet für C_9H_{16}	Gefunden	
	I.	II.
C 87,12 %	C 86,80 %	86,87 %.
H 12,87 %	H 12,30 %	12,54 %.

Nitrosochlorid des Kohlenwasserstoffs $C_9H_{16}NOCl$.

Der Alkohol C_9H_{16} ist seiner Bildungsweise nach ein ungesättigter. Zu seiner näheren Characterisirung wurde von mir sein Nitrosochlorid nach dem Wallach'schen Amylnitritverfahren dargestellt. Zu einer stark gekühlten Mischung von 5 ccm Kohlenwasserstoff und 7 ccm frisch fractionirtem, in 12 ccm Eisessig gelöstem Amylnitrit, wurde tropfenweise von einer Mischung, aus 6 ccm conc. Salzsäure mit 6 ccm Eisessig, hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich sehr bald tiefblau und trennte sich, nach

Zusatz von ca. zwei Drittheilen des Salzsäure-Eisessigs in zwei Schichten, eine tiefblaue, ölige obere und eine hellere Säureschicht. Durch vorsichtiges Zuspritzen von Alkohol und Wasser gelang es, dieses Oel theilweise zur Krystallisation zu bringen. Die Krystalle waren tiefblau gefärbt. Durch Abpressen auf Thon von anhaftendem Amylnitrit befreit, wurden sie durch Umkrystallisiren aus Petroläther gereinigt.

Nach dem Trocknen schmolz das Nitrosochlorid bei 88—89°. Zersetzung unter Verfärbung erfolgte bei 93°.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0,1932 g gaben 0,1428 g AgCl oder 0,03528 Cl.

Berechnet für $C_9H_{16}NOCl$	Gefunden
% Cl 18,73	% Cl 18,26.

Eine kleine Menge Nitrosochlorid wurde mit Aethylalkohol und Natriumaethylat eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Durch Wasserzusatz fand eine starke, milchige Trübung und Abscheidung eines halbfesten Productes statt, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende, vorwiegend krystallinische Rückstand schied nach dem Kochen mit verd. Schwefelsäure ein menthonartig riechendes Oel ab, dessen Ketoncharacter allerdings nicht unzweifelhaft festgestellt werden konnte, da ein festes Semicarbazon nicht damit gebildet wurde. Es bleibt aber kaum eine andere Annahme, als diejenige, dass im Nitrosochlorid durch Natriumaethylat Chlor für Wasserstoff eingetauscht ist, unter Bildung eines Oxims, welches mit Schwefelsäure in der für Oxime eigenthümlichen Art reagirt hat.

Umlagerung des Oxims $C_9H_{16}NOH$.

Aus dem Keton $C_9H_{16}O$ enthält man glatt nach Wallachs Verfahren ein Oxim $C_9H_{16}NOH$ von hervorragendem Krystallisationsvermögen. Dasselbe ist schon früher [1]) gewonnen und beschrieben worden. Mit Schwefelsäure dieses Oxim, analog wie das l-Menthonoxim, umzulagern, ist nicht gelungen. Die Umlagerung zu einem Isoxim gelang mir indessen bei der Behandlung des in Chloroform gelösten Oxims mit molekularen Mengen Phosphorpentachlorid. Während der Reaction wurde die Mischung gekühlt, zum Schluss jedoch alles Pentachlorid durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Durch hindurchgesaugte trockene Luft, unter vorsichtigem Anwärmen im Vakuum, wurden Chloroform, Salzsäure und Phosphoroxychlorid verjagt. Der ölige, schwach gelbliche Rückstand wurde im Vakuum fractionirt. Dabei ging bei 12 mm Druck zwischen 100 und 130° ein wasserhelles öliges Destillat von angenehm aromatischem Geruch über, welches als Nitril characterisirt wurde. Die im Rückstande verbleibende Krystallmasse ergab bei weiterer Vakuumdestillation bei 140—150° ein prachtvoll krystallisirendes Destillat, von derselben prozentischen Zusammensetzung wie das Oxim $C_9H_{16}NOH$, ein „Isoxim.“ Dasselbe zeigt eine grosse Analogie mit dem homologen Iso-l.-Menthonoxim.

Zunächst freilich unterscheidet es sich vom Iso-l.-Menthonoxim dadurch, dass es nicht wie jenes durch Umlagerung mittelst conc. Schwefelsäure aus dem Ketoxime gewonnen werden kann. Während ferner l.-Menthonoxim bei 59° und Iso-l.-Menthonoxim bei 119—120° schmilzt, fällt der Schmelzpunkt des Oxims $C_9H_{16}NOH$ (95°) fast

1) Ann. **289**, 339.

genau mit dem des Isoxims (96°) zusammen. In den beträchtlich höheren Siedepunkten, welche beide Isoxime ihren Oximen gegenüber zeigen: l.-Menthonoxim Sd. P. 250—51, Iso-l.-Menthonoxim 295°, Isoxim $C_9H_{16}NOH$, bei 12 mm Druck 110°, Ketoxim $C_9H_{16}NOH$ bei 12 mm Druck 117°, ferner in der sehr viel grösseren Wasserlöblichkeit der Isoxime, in ihrem Verhalten gegen verd. Schwefelsäure, mit welcher sie beim Kochen Keton nicht regeneriren und besonders in ihrer leichten Umwandelbarkeit zu einem aliphatischen Nitril, zeigen beide Isoxime dagegen grosse Uebereinstimmung. Weiter ergiebt sich die Analogie, dass die Ringsprengung zwar auch mit Phosphorpentoxyd und Essigsäureanhydrid erfolgt, dass aber Phosphorpentachlorid das geeignetste Reagens ist. Eine Isolirung des Isoxim $C_9H_{16}NOH$, die sich beim Iso-l.-Menthonoxim als vortheilhaft erwiesen hatte, konnte bei demselben der grossen Verluste wegen nicht innegehalten werden; die Nitrilbildung musste in einem Zuge zu Ende geführt werden.

Analyse des Isoxyms:

0,2592 g gaben 0,2569 H_2O und 0,6656 CO_2.

Bererhnet für $C_9H_{17}NO$	Gefunden
% C 69,68	% C 70,08
% H 11,07	% H 11,01.

Nitril $C_9H_{15}N$.

Das aus dem Isoxim entstehende aliphatische Nitril habe ich nach folgendem Verfahren in besserer Ausbeute erhalten. Das nach obiger Angabe mit Phosphorpentachlorid erhaltene Reactionsgemisch wurde behufs Zersetzung des Phosphoroxychlorids einige Zeit mit Eiswasser stehen gelassen. Dann wurde die Chloroformschicht abgehoben und mit Natronlauge bis zur alkalischen Reac-

tion gewaschen. Nach Entfernung des Waschwassers wurde das Chloroform im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand im Vakuum fractionirt und das Destillat durch erneute Fractionirung im Vakuum gereinigt, da eine Wasserdampfdestillation sich nicht als vortheilhaft erwiesen hatte. Eine Analyse des durch fractionirte Destillation gereinigten bei 10 mm Druck und 89—90° ziemlich konstant siedenden Antheils des Nitrils ergab folgende Werthe:

0,2363 g gaben 0,2260 H_2O und 0,6761 CO_2.

Berechnet für $C_9H_{15}N$	Gefunden
% C 78,73	% C 78,07
% H 10,95	% H 10,63.

0,2669 g gaben bei 15° und 750 mm Druck 22,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet 10,22 %. Gefunden 9,75 %.

Da durch die Analyse somit eine hinreichende Reinheit der schwer zu reinigenden Substanz festgestellt worden war, wurde dieselbe weiter auf die zugehörige Säure und den entsprechenden Alkohol verarbeitet.

Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$.

Das Nitril $C_9H_{15}N$ verseift sich nur sehr schwer. Das Reactionsgemisch aus dem Nitril und der anderthalbfachen Menge der theoretisch berechneten, an Natriumaethylat bestehend, bedarf einer 7—8 stündigen Erhitzung im Einschlussrohr auf 150°. Das Reactionsproduct wurde dann weiter mit Wasserdampf von unverändertem Nitril befreit und der alkalische Destillationsrückstand zur Entfernung etwa gebildeten Säureamids mit Aether ausgeschüttelt. Alsdann wurde der Rückstand angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des

Aethers hinterblieb die Säure als braungelbe, in Wasser kaum lösliche, auf Wasser schwimmende ölige Flüssigkeit. Sie besitzt Fettsäuregeruch, der dem des Oenanthols entfernt ähnlich ist. Ihr Ammoniaksalz ist in trockenem Aether löslich und giebt ein rein weisses Silbersalz. Durch fraktionirte Vakuumdestillation wurde bei 10 mm Druck und 140—150° eine Hauptfraction der Säure gesammelt, welche völlig farblos war. Ein Molekül der Säure entfärbte zwei Atome Brom in Eisessig. Eine Analyse des Silbersalzes ergab folgende Werthe:

0,1786 g gaben 0,2680 CO_2 und 0,0942 H_2O und 0,0733 Ag.

Berechnet für $C_9H_{15}O_2Ag$	Gefunden
% C 41,06	% C 40,93
% H 5,70	% H 5,81
% Ag 41,06	% Ag 41,03.

Eine Amidbildung aus dem Ammoniaksalz der Säure durch Erhitzen im Einschlussrohr auf 170°, hatte kein Resultat. Ich habe dann versucht, die Säure durch stufenweise Oxydation abzubauen, um ihre Constitution aufzuklären. Leider hatten diese Versuche, bei den zur Verfügung stehenden geringen Mengen der sehr schwierig zu beschaffenden Substanz, kein positives Ergebniss.

Base aus dem Nitril $C_9H_{17}NH_2$.

Durch Reduction des Nitrils mittelst Natrium in absolutem Alkohol entsteht die Base $C_9H_{17}NH_2$. 15 g Nitril wurden in 300 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu 30 g Natrium in kleinen Stücken in rascher Folge eingetragen. Zum Schluss wurde die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Durch Wasserdampfdestillation wurde die freie Base abdestillirt

und das Destillat in überschüssiger, concentrirter Oxalsäurelösung aufgefangen. Nach dem Erkalten krystallisirte die schwerlösliche, oxalsaure Base zum grossen Theil in atlasglänzenden Schuppen aus und wurde durch Absaugen gewonnen. Die durch nochmalige Dampfdestillation vom Alkohol und etwaigen flüchtigen Verunreinigungen befreite Mutterlauge wurde eingedampft und daraus weitere Mengen des Oxalats gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Oxalat gereinigt.

Chlorhydrat der Base $C_9H_{17}NH_2HCl$.

Dasselbe wurde in folgender Weise gewonnen. Die konzentrirte wässrige Lösung des Oxalats der Base $C_9H_{17}NH_2$ wurde mit überschüssigem Aetzkali versetzt, und, nach erfolgter Abkühlung der Mischung, ausgeäthert. Die Aetherlösung der freien Base wurde mit Aetzkali getrocknet und unter Eiskühlung und Abhaltung jeglicher Luftfeuchtigkeit getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet.

Sobald keine Ausscheidung von Chlorhydrat mehr erfolgte, wurde die Chlorwasserstoffeinleitung unterbrochen. Das in Aether unlösliche, in seidenglänzenden Krystallschuppen abgeschiedene Chlorhydrat, wurde abfiltrirt, auf Thon rasch abgepresst und kurze Zeit im Exsiccator über Natronkalk getrocknet. Eine Chlorbestimmung desselben nach Carius ergab:

0,2552 g Substanz gaben 0,2056 AgCl.

Berechnet für $C_9H_{17}NH_2HCl$	Gefunden
20 % Cl.	19,93 % Cl.

Aliphatischer Alkohol $C_9H_{17}OH$.

Das saure Oxalat der Base wurde mit Wasser in einem Rundkolben überschichtet, und dazu eine berech-

nete Menge conc. Natriumnitritlösung gegeben. Alsdann wurde einige Zeit auf dem Dampfbade am Rückflusskühler erwärmt, und schliesslich das Reactionsgemisch mit Wasserdampf destillirt. Der Rückstand wurde in analoger Weise wiederholt mit Natriumnitrit behandelt, und jedesmal noch kleinere Mengen Alkohol durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Die verschiedenen Destillate wurden vereinigt, ausgeäthert und der, nach dem Abdestilliren des Aethers, verbliebene Alkohol, zur Beseitigung von Oxydationsproducten und Salpetrigsäureester, mit Natriummethylat gekocht. Hierauf wurde Methylalkohol und Alkohol $C_9H_{17}OH$ mit Wasserdampf abdestillirt und aus dem Destillate, unter Aussalzen mit Kochsalz, ausgeäthert. Die Aetherlösung wurde über Pottasche getrocknet, Aether und Methylalkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade über Pottasche getrocknet. Der durch Vakuumdestillation gereinigte Alkohol $C_9H_{17}OH$ siedet bei 10 mm Druck bei 85° und ist farblos, ölartig und von dem Geruch des ätherischen Rosenöls.

Eine Analyse des aliphatischen Alkohols $C_9H_{17}OH$ ergab:

I. 0,1270 g gaben 0,1462 H_2O und 0,3558 CO_2.

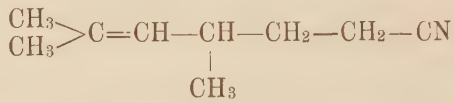
II. 0,0830 g gaben 0,0935 H_2O und 0,2304 CO_2.

Berechnet für $C_9H_{17}OH$	Gefunden	
12,61 % H	I. 12,77 % H	II. 12,51 % H.
76,05 % C	76,12 % C	75,59 % H.

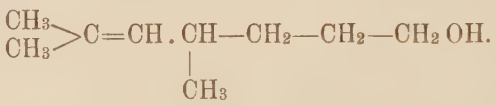
Eine Isolirung des entsprechenden Aldehyds ist nicht gelungen, trotz mehrmaliger Versuche unter veränderten Bedingungen. Die Oxydationen wurden mit Chromsäure ausgeführt und Eisessig als Lösungsmittel verwandt. Bei Zimmertemperatur trat unter starker Erwärmung sofor-

tige Reaction ein. Bei der nachfolgenden Dampfdestillation verblieb im Rückstand sehr viel schmierige Substanz, im Destillate konnte Aldehyd nicht isolirt werden. Wurde mit Eis gekühlt, so erfolgte nur eine sehr schwache Oxydation. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde die Hauptmenge des Alkohols wiedergewonnen und im Rückstande verblieben Harzpartikelchen, Aldehyd konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

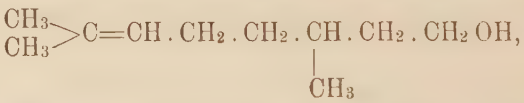
Nimmt man für das Nitril die in der Einleitung besprochene, wahrscheinliche Constitution



an, so ergiebt sich daraus für den Alkohol die Constitutionsformel:



Vergleicht man diese Formel mit der des Citronellols:



welche auch die Constitution des aus dem l.-Menthonoxim durch Ringsprengung erhaltenen, homologen Alkohols repräsentirt, so besteht der Hauptunterschied in der Constitution dieser nahe verwandten Träger höchsten pflanzlichen Aromas in der verschiedenen Stellung der Methylgruppe.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorliegender Untersuchung mögen im Nachfolgenden noch eine kurze Uebersicht erfahren.

I. Theil.

1) Aus der Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht durch Hypobromit in alkalischer Lösung ein gebromtes Lacton $C_{10}H_{15}BrO_2$.

2) Dieses geht durch Silberoxyd in eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ über, die auch durch directe Oxydation der Pulegensäure mit Permanganat erhalten werden kann und, wie später nachgewiesen wird, ein Oxylacton darstellt.

3) Das Bromlacton $C_{10}H_{15}O_2Br$ spaltet mit Natriummethylat Bromwasserstoff ab und bildet ein Product $C_{10}H_{14}O_2$, ein Lacton.

4) Dieses Lacton wird durch verd. Salpetersäure und Chromsäure tiefgreifend oxydirt.

5) Reductionsmittel, wie Natriumamalgam in essigsaurer Lösung, lassen das Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ unverändert.

6) Ammoniak spaltet den Lactonring nicht auf. Amidbildung erfolgt nicht.

7) Alkali- und Erdalkalihydroxyd spalten den Lactonring leicht auf zu den Salzen einer Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$, die ein beständiges Silbersalz giebt.

8) Die Isolirung von Estern der Oxysäure gelingt

wegen der überaus leichten Rückbildung des Lactons nicht.

9) Phosphorpentachlorid giebt mit der Oxysäure zunächst Lacton, welches bei weiterer Einwirkung von Halogen verharzt.

10) Die Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ erlaubt keine Ketonbildung durch trockene Destillation ihrer Salze.

11) Kaliumhydroxyd spaltet in der Schmelze das Molekül der Oxysäure in Kohlendioxyd, Propionsäure und eine Hexylsäure.

12) Oxydation mit Permanganat führt zu tieferem Zerfall des Moleküls.

13) Eine Umlagerung etwa vorhandener Aethylenbindung durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge tritt nicht ein.

II. Theil.

14) Die durch Silberoxyd aus dem Bromlacton $C_{10}H_{15}BrO_2$ erhaltene Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ ist ein Oxylacton.

15) Durch Phosphorpentachlorid wird im Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ Hydroxyl durch Chlor ersetzt, und, nach erfolgter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ gebildet.

16) Das Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ giebt nach der Abspaltung von Kohlendioxyd durch Schwefelsäure ein cyclisches Keton $C_9H_{16}O$, welches dem Menthon und seinen Derivaten homologe, cyclische und aliphatische Derivate liefert.

17) Durch Reduction mit Natrium geht das Keton in einen cyclischen sek. Alkohol $C_9H_{17}OH$ über, welcher mit Kaliumdisulfat Wasser abspaltet und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{16} bildet.

18) Der Kohlenwasserstoff C_9H_{16} addirt Nitrosyl-

chlorid unter Bildung eines relativ beständigen, tiefblauen Nitrosochlorids $C_9H_{16}NOCl$.

19) Mit Hydroxylamin giebt das Keton $C_9H_{16}O$ ein Oxim, welches sich mit Phosphorpentachlorid zu einem Isomeren umlagern lässt.

20) Mit Phosphorpentachlorid entsteht aus Oxim und Isoxim unter Ringsprengung aliphatisches Nitril $C_9H_{15}N$.

21) Dieses Nitril geht bei der Verseifung in eine Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$ über.

22) Durch Reduction des Nitrils $C_9H_{15}N$ entsteht die aliphatische Base $C_9H_{17}NH_2$.

23) Bei der Behandlung dieser Base mit salpetriger Säure wird der aliphatische, nach Rosenöl riechende Alkohol $C_9H_{17}OH$ erhalten.